

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026896

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C08L 53/00  
C08F297/00  
C08J 3/24  
C08L 23/00

(21)Application number : 2001-213880

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.2001

(72)Inventor : FUKUI YOSHIFUMI  
NAKABAYASHI HIROHARU  
AOYAMA TAIZO

### (54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new thermoplastic elastomer composition which has rich flexibility, excellent formability and excellent compression permanent set.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition comprises (A) an isobutylene block copolymer comprising (a) an isobutylene polymer block having a silicone group bound to a hydrolysable group or hydroxyl group at the terminal and (b) a polymer block consisting mainly of an aromatic vinyl compound, and (B) an olefin resin. The composition preferably comprises 100 compound of the component (A) and 10 to 200 pts.wt. of the component (B). The composition is preferably cross-linked, when the components (A) and (B) are melted and kneaded.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-26896  
(P2003-26896A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	4 F 0 7 0
C 0 8 F 297/00		C 0 8 F 297/00	4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/24	C E S	C 0 8 J 3/24	C E S A 4 J 0 2 6
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-213880(P2001-213880)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成13年7月13日(2001.7.13)	(72) 発明者	福井 祥文 大阪府豊中市上新田2-21-1-905
		(72) 発明者	中林 裕晴 大阪府大阪市中央区高津3-3-37
		(72) 発明者	青山 泰三 兵庫県高砂市西畑4-13-10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性に富み、成形加工性、特に圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソプレン系重合体ブロック

(a) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するイソプレン系ブロック共重合体 (A) とオレフィン系樹脂 (B) を含有する熱可塑性エラストマー組成物共重合体であって、(A) 100重量部に対し (B) を10~200重量部含有する組成物で、(A) と (B) の熔融混練時に動的に架橋したものが好ましい。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソブチレン系重合体ブロック (a) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) とオレフィン系樹脂 (B) を含有する熱可塑性エラストマー組成物

【請求項2】 イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 100重量部に対し10～200重量部のオレフィン系樹脂 (B) を含有する請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 熱可塑性エラストマー組成物がイソブチレン系ブロック共重合体 (A) とオレフィン系樹脂 (B) の熔融混練時に動的に架橋したものである請求項1、2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 さらに、(C)成分として、シラノール縮合触媒を含有する請求項1～3記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 さらに、(D)成分として、可塑剤を含有する請求項1～4記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 可塑剤 (D) を (A) と (B) の合計量100重量部に対し10～300重量部含有する請求項5記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 イソブチレン系ブロック共重合体 (A) は数平均分子量が2000～100,000であり、1分子あたり末端に少なくとも1個の加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するブロック共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項8】 末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) とが (b) - (a) - (b) の構造を示すトリブロック共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度に優れ、圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴムまたは合成ゴムなどのゴム類に架橋剤や補強剤などを配合して高温高圧下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこの様なゴム類では、高温高圧下で長時間にわたって架橋及び成形を行う行程が必要であり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示

さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。そのため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形などの汎用の熔融成形技術を利用して成形品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系、塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。これらは、リサイクル使用が容易であることから、近年、自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、雑貨、履物等幅広い分野で使用されている。

【0003】 これらのうちで、スチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れている。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) やスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体 (SIS)、またそれらを水素添加したスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) やスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS) などが知られている。しかし、これらのブロック共重合体は、圧縮永久歪み特性が不十分であった。

【0004】 スチレン系熱可塑性エラストマーの中でも、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れ、さらに熱安定性や耐候性、制振性やガスバリア性、密封性に優れたものとしては、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとを含有するイソブチレン系ブロック共重合体が知られている。しかしながら、このイソブチレン系ブロック共重合体も、圧縮永久歪みに問題があった。

【0005】 一方、熱可塑性エラストマーの高性能化のために、ゴムと有機重合体と複合化させる技術は、古くから知られており、特に、PP等のポリオレフィンに、EPDMやIIR等のオレフィン系エラストマー、あるいは、SEBS等のスチレン系エラストマーの架橋体を複合化させる技術については多くの検討が為されており、例えば、オレフィン系熱可塑性エラストマーの場合、結晶性オレフィン樹脂とオレフィン系ゴムを、有機過酸化物を用いて架橋する技術 (特公昭53-21021)、フェノール樹脂を用いて架橋する技術 (特公昭58-46138)、ヒドロシリル基を用いて架橋する技術 (特開平11-166075、特開平11-181172) が報告され、また、特殊構造イソブチレンゴムの使用 (特開平9-137007) が報告されているが、いずれも、ゴム成分として、オレフィン系重合体中に、架橋点としてランダムに二重結合が存在するEPDM、IIR等のオレフィン系ゴムを用いており、架橋が不均一であり、低硬度化が困難であった。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、ポリイソブチレンセグメントに特徴的な、熱安定性、耐候性、制振性、ガスバリア性だけでなく、柔軟性に富み、成形加工性、特に圧縮永久歪み特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソブチレン系重合体ブロック (a) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) とオレフィン系樹脂 (B) を含有する熱可塑性エラストマー組成物であり、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 100重量部に対し、10～200重量部のオレフィン系樹脂 (B) を含有するのが好ましい。

【0008】前記熱可塑性エラストマー組成物は、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) とオレフィン系樹脂 (B) の熔融混練時に動的に架橋したものであることができる。組成物としては、さらに、(C) 成分として、シラノール縮合触媒を含有することができ、(D) 成分として、可塑剤を含有することもできる。前記可塑剤 (D) は (A) と (B) の合計量100重量部に対し10～300重量部含有するのが好ましい。

【0009】また、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) は数平均分子量が2000～100,000であり、1分子あたり末端に少なくとも1個の加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するブロック共重合体であるのが好ましく、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) の構造としては、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) とが (b) - (a) - (b) の構造を示すトリブロック共重合体であるのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソブチレン系重合体ブロック (a) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) とオレフィン系樹脂 (B) を含有してなるものである。

【0011】本発明のイソブチレン系ブロック共重合体 (A) のイソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) とは、イソブチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。イソブチレンを主体とする重合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、イソプレン、ブタジエン、ジビニルベンゼン等のジエン類、アリ

ルエーテル類、 $\beta$ -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0012】イソブチレン系ブロック共重合体 (A) の芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック

(b) とは、芳香族ビニル系化合物が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック中の芳香族ビニル化合物以外の単量体としてはカチオン重合可能な単量体であれば特に制限はないが、脂肪族オレフィン類、ジエン類、アリルエーテル類、 $\beta$ -ピネン等の単量体が例示できる。重合体ブロック (b) の芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデンが好ましく、その中から2種以上選んでもよい。芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体は、上記カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されず、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0013】イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 中のイソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) と芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック (b) の割合に関しては、特に制限はないが、物性と加工性のバランスから、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) が95～20重量部、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック (b) が5～80重量部であることが好ましく、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) が90～60重量部、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック (b) が10～40重量部であることが特に好ましい。

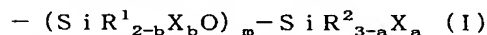
【0014】また本発明のイソブチレン系ブロック共重合体 (A) の好ましい構造としては、得られる組成物の物性および加工性の点から、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) の少なくとも二つとからなる構造が好ましい。上記構造としては特に制限はないが、例えば、(b) - (a) - (b) から形成されるトリブロック共重合体、{(b) - (a)} 単位の繰り返しを持つマルチブロック共重合体、及び (b) - (a) からなるジブロック共重合体をアームとする星状ポリマーなどから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。さらに、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 中に、上記構造以外に、イソブチレンを主体とする重合体、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体、及び (a) - (b) からなるジブロッ

ク共重合体の少なくとも1種が含まれても良い。しかし、物性および加工性の点から、イソブチレン系ブロック共重合体(A)中に含まれるイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)の少なくとも二つとからなる構造のものが50重量%以上になるのが好ましい。

【0015】イソブチレン系ブロック共重合体(A)の数平均分子量にも特に制限はないが、1,000から500,000が好ましく、2,000から100,000が特に好ましい。数平均分子量が1,000未満の場合、機械的な特性等が十分に発現されず、また、500,000を超える場合、成形性等の低下が大きい。

【0016】末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基とは、例えば加水分解性基または水酸基をXとした場合に、 $\text{Si}-\text{X}$ 結合を有する基を表す。通常は、 $\text{Si}-\text{X}$ 結合の加水分解反応により $\text{Si}-\text{OH}$ と $\text{H}-\text{X}$ を与える。

【0017】これらケイ素基はよく知られた官能基であり、その代表例としては、一般式(I)：

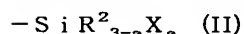


〔式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はいずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または $\text{R}^3\text{SiO}-$ ( $\text{R}^3$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の $\text{R}^3$ は同じであってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ が2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なってもよい。Xは加水分解性基または水酸基であり、2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なってもよい。aは0~3から選ばれる整数であり、bは0~2から選ばれる整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ を満たす。また、m個の $(\text{SiR}^{1}_{2-b}\text{X}_b\text{O})$ におけるbは同一である必要はない。mは0~19から選ばれる整数である。〕で表される基を挙げることができる。

【0018】一般式(I)における加水分解性基としては、特に限定されるものではなく、従来既知の加水分解性基でよいが、具体例としては、例えば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等を挙げることができる。これらのうちでは、加水分解性が温和で、取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。

【0019】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、(a+m)は1~5の範囲であることが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであっても、異なってもよい。この反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等によ

り連結されたケイ素原子の場合には、20個のものまであるのが好ましい。特に、一般式(II)：



(式中、 $\text{R}^2$ 、Xおよびaは前記と同じである。)で表される反応性ケイ素基が入手容易であるので好ましい。

【0020】より具体的には、入手性から、アルコキシシリル基、または、アルキルアルコキシ基が好ましく、反応性の面から、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基が特に好ましく、反応性と保存安定性のバランスの点から、メチルジメトキシシリル基がさらに好ましい。

【0021】反応性ケイ素基は、イソブチレン系共重合体の1分子あたり平均して少なくとも1個が好ましく、1.1~5個がさらに好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、架橋性が不充分になり、良好なゴム弾性挙動を発現し難くなる。反応性ケイ素基は、イソブチレン系共重合体分子鎖の末端に存在していてもよく、内部に存在していてもよく、両方に存在していてもよい。特に反応性ケイ素基の少なくとも1個を分子鎖末端に有する場合には、最終的に形成される架橋物に含まれるイソブチレン系共重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状架橋物が得られやすくなる等の点から好ましい。また、これら反応性ケイ素基を有するイソブチレン系共重合体は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0022】イソブチレン系共重合体の場合、イニフア法で重合した後に、多くの官能基を導入することができることが知られており、たとえば、アルケニル基(特開昭63-105005、特開平1-248406、WO90/15081、特開平4-288309等)、

(メタ)アクリル基(特開平2-88614等)、水酸基(Ivanら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 18, 3177

(1980)、特開平4-20501、特開平11-302320、特開2000-119330、特開2000-103810等)、カルボニル基(特開2000-150076、特開2000-169518等)、グリシジル基(米国特許4429099等)に例示される。

【0023】そして、上記導入された官能基をもとに、加水分解性ケイ素基(特開昭63-006041、特開昭63-6003、特開平1-197509、特開平4-103606、特開平7-53882等)を分子末端に有する有機重合体を容易に合成することが可能である。

【0024】また、分子内に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系共重合体は、イソブチレンを主とする単量体中に、反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合させることによって製造される。さらに、分子内部および分子末端の両方に反応性

ケイ素基を有するイソブチレン系共重合体は、上記分子末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系共重合体を製造する際の重合にあたって、主鎖を構成する単量体以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類等を共重合させた後、末端に反応性ケイ素基を導入することによって製造することができる。

【0025】本発明で用いるオレフィン系樹脂（B）とはエチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンの含有量が50～100モル%である $\alpha$ -オレフィン単独重合体または共重合体であり、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、EPR、EPDM、エチレンブテン共重合体、エチレンオクテン共重合体、ポリイソブチレン、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、物性的に好ましくはポリプロピレンが例示される。

【0026】オレフィン系樹脂（B）の配合量は、成分（A）のイソブチレン系ブロック共重合体100重量部に対し、10～200重量部であることが好ましく、20～100部であるのが更に好ましい。オレフィン系樹脂（B）の配合量が200重量部を越えると、圧縮永久歪み特性の改善が乏しくなる傾向にある。また20重量部を下回ると成形性に問題が生じる傾向にある。

【0027】成分（A）のイソブチレン系ブロック共重合体とオレフィン系樹脂（B）からなる熱可塑性エラストマー組成物は熔融混練時に動的に架橋したものが好ましい。

【0028】ここで形成される架橋体中には（A）または（B）いずれかが単独で架橋した物か、（A）と（B）が同時に架橋体中に含まれ架橋した物が含まれる。これらのうち（A）単独で架橋体を形成するのが好ましい。

【0029】本発明の架橋性組成物は、（A）成分であるイソブチレン系共重合体が有するケイ素基に結合する加水分解基が一部、または、全部、加水分解し、シロキサン結合を形成（シラノール縮合反応）することで、特に優れた特性を発現する。

【0030】（A）成分をシラノール縮合反応により架橋させるために、本発明の組成物には、シラノール縮合触媒〔（C）成分〕を添加することが可能である。シラノール縮合触媒の具体例としては、例えば、錫、アルミ、チタン系化合物、あるいはアミン系化合物やアミン系化合物とカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤系のアミン化合物；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【0031】前記4価の錫系縮合触媒の具体例として

は、例えばジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズジアルコキサイド、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、などの4価の錫カルボン酸塩類などがあげられる。また、上記の4価の錫系縮合触媒以外のシラノール縮合触媒の具体例としては、オクチル酸スズなどの2価の錫系縮合触媒；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム系縮合触媒；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系縮合触媒である。

【0032】シラノール縮合触媒は、使用条件に合わせて、自由に選択されるが、貯蔵安定性と硬化速度、入手性の面から、錫系化合物、特に、ジブチル錫化合物が好ましい。上記シラノール縮合触媒は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。シラノール縮合触媒は架橋速度や貯蔵安定性の見地から、反応性ケイ素基を有するイソブチレン系共重合体（A）100部に対し、0.01～50部の範囲で使用するのが好ましい。特に、0.1～30部、さらには、0.1～5部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の組成物には、成分（A）のイソブチレン系ブロック共重合体とオレフィン系樹脂（B）、シラノール縮合触媒（C）に加えて、成形性や柔軟性を更に向上させるため、さらに可塑剤（D）を添加するのが好ましい。

【0033】可塑剤（D）としては、本発明の目的にあう範囲で制限なく、例えば、ポリブテン、水添ポリブテン、水添 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、アタクチックポリプロピレンなどのポリビニル系オリゴマー；ビフェニル、トリフェニルなどの芳香族系オリゴマー；液状ポリブタジエンなどのポリエン系オリゴマー；水添液状ポリブタジエンなどの水添ポリエン系オリゴマー；パラフィン油、塩化パラフィン油などのパラフィン系オリゴマー；ナフテン油などのナフテン系（シクロパラフィン系）オリゴマー；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ $n$ -オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウ

ンデシルフタレートなどのフタル酸エステル類；ジ（２－エチルヘキシル）アジペート、ジ $n$ －オクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ（２－エチルヘキシル）セバシケート、テトラヒドロフタル酸ジ２－エチルヘキシルなどの非芳香族２塩基酸エステル類；トリメリット酸トリ２－エチルヘキシル、トリメリット酸トリイソデシルなどの芳香族系エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステルなどの脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ可塑剤などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。特に可塑剤（Ｄ）としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油、または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることが好ましい。鉱物油としては、上述のパラフィン系、ナフテン系、及び芳香族系の高沸点石油成分が挙げられるが、架橋反応を阻害しないパラフィン系及びナフテン系が好ましい。液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、特に制限はないが、上述のポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、ポリ $\alpha$ オレフィン類等が挙げられる。これらの可塑剤（Ｄ）は１種以上を用いることができる。可塑剤（Ｄ）の配合量は、成分（Ａ）のイソブチレン系ブロック共重合体１００重量部に対し、１０～３００重量部であることが好ましい。配合量が３００重量部を越えると、機械的強度の低下や成形性に問題が生じる。

【００３４】本発明の組成物には各用途に合わせた要求特性に応じて、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分に加えて、粘着付与樹脂、加水分解性基含有シラン化合物、加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するオレフィン系樹脂として、を適宜配合することができる。粘着付与樹脂は、粘着性、接着性、樹脂相溶性、粘度制御等の調整に使用するものであり、一般的に使用されるものの中から目的に応じて自由に選択でき、例えば、石油樹脂系、フェノール系、テルペン系、ロジンエステル系、変性テルペン系、水添テルペン系、ピネン系、クマロンインデン系、スチレン系およびそれらの水素添加物などが例示される。粘着付与樹脂の使用量は、他の配合組成と目標特性により決定し、使用可能な範囲において特に制限はないが、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計１００部に対し、２～１０００部の範囲で使用するのが好ましい。特に、１０～１００部の範囲で使用するのが好ましい。

【００３５】加水分解性基含有シラン化合物は接着性向上や架橋性、貯蔵安定性調整等の効果があり、必要特性に合わせて適宜使用できる。加水分解性基含有シラン化

合物種は、使用可能な範囲で特に制限ないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、オキシム基等の加水分解性基を有したものが例示される。加水分解性基含有シラン化合物中に存在するシリル基以外の官能基としては、使用可能な範囲で特に制限ないが、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、メルカプト基、水酸基、イソシアネート基、アミノ基、アミド基、グリシジル基等が例示させる。より具体的な例として、エチルシリケート、シリケート縮合物、ビニルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ －メチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ －フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ －（ $\beta$ －アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジルプロピルトリメトキシシラン等が例示される。

【００３６】上記シラン化合物は、反応性ケイ素基を有するイソブチレン系共重合体（Ａ）１００部に対し、０．０１～５０部の範囲で使用するのが好ましい。特に、０．１～３０部、さらには、１～１０部の範囲で使用するのが好ましい。

【００３７】上記シラン化合物は１種類のみで使用するのでも良いし、２種類以上混合使用しても良く、例えば、貯蔵安定性の意味から、シリケート、ビニルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランから選ばれる１種以上の化合物を使用し、さらに、接着性付与の面から、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ －メチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ －フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ －（ $\beta$ －アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジルプロピルトリメトキシシランから選ばれる１種以上の化合物を使用するという使用方法も可能である。加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するオレフィン系樹脂を添加してもよい。本成分と成分（Ａ）のイソブチレン系ブロック共重合体との系中での反応により、グラフトポリマーが生成する。その結果、成分（Ａ）のイソブチレン系ブロック共重合体と成分（Ｂ）のポリオレフィン系樹脂との相溶性の改善が期待できる。本成分中のポリオレフィンとしては、成分（Ｂ）のオレフィン系樹脂に相溶しうる構造のポリマーが好ましく、成分（Ｂ）と同じ構造であることが特に好ましい。成分（Ｂ）のオレフ



イン系樹脂としては、ポリプロピレンが好ましいことから、本成分中のポリオレフィンとしても、ポリプロピレンが好ましい。本成分の製造方法としては、市販されているものもあり（三菱化学、リンクロン等）、特に制限はないが、例えば、ポリプロピレンの場合、特開平10-298249、特開平10-77374などに記載されている製法が挙げられる。また本発明の組成物には、さらには、各用途に合わせた要求特性に応じて、例えばスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）やスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、またそれらを水素添加したスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）やスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、さらには未変性のSIBSなどのエラストマー、熱可塑性樹脂、そのほかにも、充填材、補強剤、シランカップリング剤、接着性付与剤、ラジカル架橋剤や架橋助剤、老化防止剤（フェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、硫黄系ヒドロペルオキシド分解剤、リン系ヒドロペルオキシド分解剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ニッケル系光安定剤等）、光硬化性樹脂、ワックス類、フロー性改良剤、滑剤、界面活性剤、発泡剤、難燃剤、顔料等の各種添加剤を必要に応じて適宜配合することができる。本発明に使用される充填材は、硬度や強度、延伸性等の特性付与、コストダウン等の目的で使用され、炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカ、アルミナ、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、グラファイト、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、クルミ殻粉、もみ殻粉、ケイソウ土、白土等が使用可能であり、また、難燃性付与のため、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸アンモニウム等の難燃性充填剤が使用できる。また、後述する吸湿性付与の目的から、ゼオライト、シリカゲル、モレキュラーシーブ等の吸湿性充填剤を使用することができる。これらの充填材は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0038】前記シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-

ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、ブロックイソシアネートシラン、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0039】上記シランカップリング剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。本発明の熱可塑性エラストマー組成物にはシランカップリング剤以外の接着性付与剤も用いることができる。

【0040】またラジカル架橋剤を共有させてもよい。触媒としては有機パーオキサイド等のラジカル開始剤が触媒として用いられる。ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、

ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル2, 5-ジ-(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル2, 5-ジ-(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3が好ましい。

【0041】有機パーオキシドの配合量は、有機パーオキシドの添加時におけるイソブチレン系ブロック共重合体100重量部に対して0.5~5重量部の範囲が好ましい。

【0042】本発明の組成物は、有機パーオキシドによる架橋処理に際し、エチレン系不飽和基を有する架橋助剤を配合することができる。エチレン系不飽和基とは、例えばジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような多官能性ビニルモノマー、又はエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー等である。これらは単独で用いても、少なくとも2種以上を用いてもよい。このような化合物により、均一かつ効率的な架橋反応が期待できる。

【0043】その中でも特に、エチレングリコールジメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレートが取り扱いやすく、パーオキシド可溶化作用を有し、パーオキシドの分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた架橋熱可塑性エラストマーが得られるため、好ましい。上記架橋助剤の添加量は、イソブチレン系ブロック共重合体変性物100重量部に対して0.5~10.0重量部の範囲が好ましい。架橋助剤の添加量が0.5部を下回れば架橋助剤としての効果が得られず、10重量部を越えると架橋助剤の単独のゲル化がすすみ物性低下をもたらすおそれがあり、またコストが高くなる。

【0044】前記フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等が例示できる。

【0045】前記芳香族アミン系酸化防止剤の具体例としては、*N,N*'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン等が例示できる。

【0046】前記硫黄系ヒドロペルオキシド分解剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が例示できる。

【0047】前記リン系ヒドロペルオキシド分解剤の具体例としては、ジフェニルイソオクチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が例示できる。

【0048】前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が例示できる。

【0049】前記サリシレート系紫外線吸収剤の具体例としては、4-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート等が例示できる。

【0050】前記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキ-4-*n*-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキ-4-ベンジロキシベンゾフェノン等が例示できる。

【0051】前記ヒンダートアミン系光安定剤の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-{2-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が例示できる。

【0052】前記ニッケル系光安定剤の具体例としては、ニッケルジブチルジチオカルバメート、[2, 2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェノレート)]-2-エチルヘキシルアミンニッケル(II)、[2, 2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェノレート)]-*n*

ーブチルアミンニッケル(11)等が例示できる。

【0053】これらの老化防止剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。単独で使用した場合と比較して、併用することによってより有効に機能することがある。

【0054】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の最も好ましい組成物としては、末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソブチレン系重合体ブロック(a)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)の架橋物100重量部に対し、オレフィン系樹脂(B)20~100重量部、可塑剤(D)10~300重量部である。

【0055】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は特に限定されず、末端に加水分解性基又は水酸基と結合したケイ素基を有するイソブチレン系重合体ブロック(a)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)、オレフィン系樹脂(B)、及び場合により用いられる上記した成分が均一に混合され得る方法であればいずれも採用できる。

【0056】成分(A)とオレフィン系樹脂(B)の熔融混合時に、成分(A)および/またはオレフィン系樹脂(B)を動的に架橋し、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、以下に例示する方法によって好ましく行うことができる。

【0057】例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置、単軸押出機、二軸押出機等のような連続式の熔融混練装置、あるいは、押出成形、射出成形、圧縮成形などの成形機を用いて製造するが、全ての成分を予め混合し均一になるまで熔融混練し、次いでそれに水分を添加して架橋反応が十分に進行した後に熔融混練を停止する方法を採用することができる。熔融混練と同時に動的架橋を行う上記の方法を行うに当たっては、140~210℃の温度が好ましい。

【0058】本発明の組成物は、上述のように、(A)成分をシラノール縮合反応により架橋させることにより、特に優れた特徴を発現する。シラノール縮合反応には、水分の供給が有効であり、本発明における水分の供給方法としては、特に制限はないが、例えば、(1)組成物の混練時に水分を供給する方法、(2)混練した組成物に成形直前に、水分を供給する方法、(3)混練した組成物を成形した後、水分を供給する方法、などで、シラノール縮合反応の制御が可能である。特に(1)、(2)が好ましい。

【0059】また、混練前に水分等を添加する方法の場合、各種添加方法が選択でき、例えば、水分および/または加水分解性基含有シラン化合物を、混練前に混合

機、または、スタティックまたはメカニカルミキサーにより混合する方法、温度依存性の高い加水分解性基含有シラン化合物を添加し、温度変化により反応を制御する方法、水を吸着させた化合物を添加し、温度変化により反応を制御する方法等が例示される。必要な水分の供給源として金属塩の水和物を使用する場合、金属塩の水和物は通常市販されているものを広く用いることができ、例えばアルカリ土類金属塩の水和物、その他の金属塩の水和物等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属塩の水和物及びアルカリ土類金属塩の水和物が好ましく、具体的には $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 、 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 、 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 等が挙げられる。金属塩の水和物は、成分(A)のイソブチレン系共重合体100部に対し、0.01~50部の範囲で使用するのが好ましい。特に、0.1~30部、さらには、1~20部、さらには、2~10部の範囲で使用するのが好ましい。上記金属塩の水和物は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0060】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成形方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形などによって熔融成形できる。

【0061】本発明の架橋性組成物は、食品用途、日用雑貨用途、玩具・運動・スポーツ用具用途、文具用途、自動車内外装用途、土木・建築用途、AV・家電機器用途、OA・事務機器用途、電気・電子機器用等、衣料・履き物用途、テキスタイル用途、医療用途、衛生用途、包装輸送用途、電線用途等に利用可能である。

【0062】具体的には、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、成形性、圧縮永久歪み特性に優れており、シート、成形体、粘着体、発泡体などに成形され、土木シート・防水シートなどのシート、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体などの密封用材、建築用ダンパー、CDダンパーといった自動車、車両、家電製品向け制振材や防振材、医療用カテーテル、医療容器、医療用キャップ、紙オムツ、生理用品、電線被覆材、ケーブル、コネクタ、プラグ、自動車内装材、自動車用成形材、その他、各種容器、クッション材、グリップ材、緩衝材、包装材、アスファルト改質剤、樹脂改質剤として有効に使用することができる。

【0063】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法、実施例について説明する。

【0064】(硬度) JIS K 6352に準拠し、試験片は12.0mm圧プレスシートを用いた。

【0065】（圧縮永久歪み）JIS K 6262に準拠し、試験片は12.0mm厚さプレスシートを使用した。100℃×22時間、25%変形の条件にて測定した。また、以下に実施例及び比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

成分(A)：SiSIBS：分子両末端にメチルジメトキシ基を含有するポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体〔数平均分子量15000、分子量分散度1.5〕

成分(B)：PP：ポリプロピレン、三井化学社製（商品名「ハイボールJ300」）

成分(C)：シラノール縮合触媒：ジブチルスズジラウレート

成分(E)：可塑剤：パラフィン系プロセスオイル、出光石油化学社製（商品名「ダイアナプロセスオイルPW-90」）

SIBS：ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体〔数平均分子量67000、分子量分散度1.5〕

（製造例1）〔末端にメトキシ基と結合したケイ素基が導入されたポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体（SiSIBS）の製造〕

2Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）456.1mL及び塩化ブチル

（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）656.5mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー

201mL（2132mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド

2.6g（11.2mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g（14mmol）を加えた。

次にさらに四塩化チタン9.9mL（90.0mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー52g（499mmol）、n-ヘキサン23.9mLおよび塩化ブチル34.3mLの混合溶液を重合容器内に添加した。

【0066】該混合溶液を添加してから45分後に、アリルトリメチルシラン12mL（10.0mmol）を加えた。そのままの温度で60分撹拌した後、約40mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

【0067】反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的の

ブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により得られた重合体の分子量を測定した。スチレン添加前のイソブチレン重合体のMnが10500、Mw/Mnは1.40であり、スチレン重合後のブロック共重合体のMnが15000、Mw/Mnが1.50であるブロック共重合体を得られた。

【0068】こうして得られたアリル基末端ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体のうち80gとジメトキシメチルシラン2.8gとを反応させた。触媒として、白金ビニルシロキサン錯体（0.00000831mmol/μLキシレン溶液）を5.6mg添加した。反応は、90℃にて8時間行った。減圧乾燥後、末端にメトキシ基と結合したケイ素基が導入されたポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体を得た。

【0069】（製造例2）〔スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体（SIBS）の製造〕

2Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）456.1mL及び塩化ブチル

（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）656.5mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー

232mL（2871mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド

0.647g（2.8mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g（14mmol）を加えた。

次にさらに四塩化チタン8.67mL（79.1mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー77.9g（748mmol）、n-ヘキサン23.9mLおよび塩化ブチル34.3mLの混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、約40mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

【0070】反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的の

ブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により得られた重合体の分子量を測定した。スチレン添加前のイソブチレン重合体のMnが50,000、Mw/Mnは1.40であり、スチレン重合後のブロック共重合体のMnが67,000、Mw/Mnが1.50であるブロック共重合体を得

られた。

(実施例1) SiSiBSを100部、PPを25部、これらを170℃に設定したラボプラストミル(東洋製機社製)を用いて熔融混練し、次いで可塑剤150部、シラノール縮合触媒2.5部を添加、熔融混練した後、水を徐々に加えながら、トルクの値が最高値を示すまで170℃でさらに熔融混練し、動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は180℃で神藤金属工業社製、加圧プレスにて容易にシート状に成形するこ

とができた。得られたシートの、硬度、及び圧縮永久歪みを上記方法に従って測定した。硬度は42、圧縮永久歪は40%であった。

(比較例1) SiBSを180℃に設定したラボプラストミルを用いて10分間熔融混練した後、180℃でシート状に成形した。得られたシートの、硬度は47、圧縮永久歪は87%であった。

【0071】

【表1】

		実施例1	比較例1
成分(A)	SiSiBS(重量部)	100	
	SiBS(重量部)		100
成分(B)	PP(重量部)	25	
成分(C)	シラノール縮合触媒(重量部)	2.5	
成分(D)	可塑剤(重量部)	150	
	硬度(ShoreA、直後)	42	47
	圧縮永久歪(%)	40	87

このように、実施例1の熱可塑性エラストマー組成物は、比較例1に示すイソプレン系ブロック共重合体であるSiBS単体とほぼ同等の硬度でありながら、SiBS単体よりもかなり低い圧縮永久歪み値を示した。

【0072】

【発明の効果】このように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、成形加工性、特に圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA18 AB07 AB08 AB09  
AB11 AB16 GA01 GA05 GB08  
4J002 AE05Y BB00X BP03W CP17W  
4J026 HA02 HA39 HB05 HB39 HB50  
HE02